

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-259206

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/52

C08F 4/60

C08F210/02

C08F212/08

(21)Application number : 09-067611

(71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO

(22)Date of filing : 21.03.1997

(72)Inventor : KOU SHIYOUN
WAKATSUKI YASUO

(54) SAMARIUM COMPLEX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new material useful as a polymerization catalyst for ethylene and styrene and further utilized as a manufacturing raw material for another specific useful samarium complex.

SOLUTION: This new material is a compound of the formula $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{OAr})]_2$ (Cp^* is pentamethylcyclopentadienyl ligand; ArO is an aryloxy ligand). The aryloxy ligand is exemplified by 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxide ligand, 2,6-di-tert-butylphenoxide ligand and 2,4,6-tri-tert-butylphenoxide ligand. For example, the new material is $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{O}-2,6\text{-di-tert-Bu-C}_6\text{H}_3)]_2$. The compound of the formula $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{OAr})]_2$ is obtained by reacting a samarium complex of the formula $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ (THF is tetrahydrofuran ligand) with a hydroxyaryl compound (e.g. 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3552079

[Date of registration] 14.05.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 5 9 2 0 6

(43)公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 9 月 2 9 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 4/52			C08F 4/52	
4/60			4/60	
210/02			210/02	
212/08			212/08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平 9 - 6 7 6 1 1

(22)出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 3 月 2 1 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 6 7 9 2

理化学研究所

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号

(72)発明者 侯 召 民

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
内

(72)発明者 若槻 康雄

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
内

(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 サマリウム錯体

(57)【要約】

重合反応などの種々の有機合成反応や二価サマリウム錯体の製造のために有用な新規二価サマリウム錯体を提供する。

【解決手段】 式: $[Cp' Sm(OAr)]$: (式中、 Cp' はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、 ArO は 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子などのアリーールオキシド配位子を示す) で表され、例えばスチレン及びエチレンの共重合に有用なサマリウム錯体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式： $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr})]$ ；（式中、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、 ArO はアリールオキシド配位子を示す）で表されるサマリウム錯体。

【請求項 2】 アリールオキシド配位子が 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシド配位子、又は 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシド配位子である請求項 1 に記載の錯体。

【請求項 3】 スチレン及びエチレンの共重合用触媒である請求項 1 又は 2 に記載のサマリウム錯体。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 に記載のサマリウム錯体の存在下でスチレン及びエチレンの共重合を行う方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な二価サマリウム錯体及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 二価ランタノイドである二価サマリウム(Sm)の錯体については、従来、 Cp^{*2-} （ペンタメチルシクロペンタジエニルアニオン）や I^- など同一の配位子を複数個有する錯体を中心に研究が進められてきた。最近、新規な配位子を有するランタノイド錯体として、ビスアリールオキシドアニオン(ArO^-)を配位子とする二価ランタノイド錯体(ArO)₂Ln（LnはSm又はYbを示し、 ArO は 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシドアニオンを示す）についての特徴ある反応性が報告され、アリールオキシド配位子がランタノイド錯体に対して有用な配位子であることが明らかにされた(Hou, Z., et al., J. Am. Chem. Soc., 117, pp.4421-4422, 1995; Yoshimura, T., et al., Organometallics, 14, pp.4858-4864, 1995; Hou, Z., et al., J. Am. Chem. Soc., 116, p.11169-11170, 1994)。しかしながら、異なる配位子を有するサマリウム錯体は配位子の再配列などによって合成が困難であり、ほとんど研究されていない。

【0003】 例えば、二価サマリウムアミド錯体 $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ （Me: メチル基; THF: テトラヒドロフラン配位子）を二当量の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのヒドロキシアリール化合物と反応させると、対応する二価サマリウムアリールオキシド錯体 (ArO)₂Sm(THF)₂ が得られること、並びに、この錯体を I_2 と反応させるとアリールオキシド配位子を有する三価のサマリウム・ヨウ化物: (ArO)₃Sm(THF)₂I が得られることが知られている（日本化学会平成 7 年春季年会、演題番号 3H5/43, 京都市）。

【0004】 また、最近、 $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}')\text{Cp}^* \text{K}(\text{THF})_2]$ 、（式中、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、 $\text{Ar}'\text{O}$ は 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯体が $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}')\text{Cp}^* \text{K}(\text{THF})_2]$

を繰り返し単位とするポリメリック錯体であることを示す）で表される二価のサマリウム錯体が提案されている（日本化学会第 70 春季年会、演題番号 2B114, 1996 年 3 月 29 日；希土類 No. 28, 日本希土類学会発行、1996 年 5 月 16 日）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】 本発明は、例えば、重合反応などの種々の有機合成反応や、上記の二価サマリウム錯体の製造のための原料物質として有用な二価サマリウム錯体を提供することを課題としている。本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、 $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ （式中、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示す）で表されるサマリウム錯体を 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどと反応させることにより、 $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr})]$ で表される新規な二価サマリウム錯体が見いだした（ ArO はアリールオキシド配位子を示す）。また、本発明者らは、この新規サマリウム錯体がエチレン及びスチレンの重合用触媒として有用であり、 $\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr})$ (HMPA)₂ や $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr})\text{Cp}^* \text{K}(\text{THF})_2]$ 、などの有用なサマリウム錯体の製造原料としても利用できることを見いだした。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

【0006】 すなわち本発明は、式： $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr})]$ ；（式中、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、 ArO はアリールオキシド配位子を示す）で表されるサマリウム錯体を提供するものである。この発明の好ましい態様によれば、アリールオキシド配位子が 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシド配位子、又は 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシド配位子である上記錯体が提供される。また、本発明の別の態様によれば、 $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ （式中、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示す）で表されるサマリウム錯体をヒドロキシアリール化合物と反応させる工程を含む、上記サマリウム錯体の製造方法；スチレン及びエチレンの共重合用触媒である上記サマリウム錯体；並びに、上記サマリウム錯体の存在下でスチレン及びエチレンの共重合を行う方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のサマリウム錯体は下記式： $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr})]$ ；で表されることを特徴としている。式中、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、 ArO はアリールオキシド配位子を示す。アリールオキシド配位子としては、好ましくは置換フェノキシドアニオンを用いることができ、置換フェノキシドアニオンとしては、例えば、ベンゼン環上に 1 個又は 2 個以上、好ましくは 2 個又は 3 個のアルキル基が置換し

たものを用いることができる。ベンゼン環上に 2 個又は 3 個のアルキル基を有する場合、これらのアルキル基は同一でも異なっていてよく、これらのアルキル基のうちの 2 個がそれぞれベンゼン環上の 2-位及び 6-位（フェノキシドのベンゼン環においてオキシド基が置換した炭素原子を 1-位とする）に置換して、2,6-ジアルキル置換フェノキシドアニオンを形成していることが好ましい。3 個のアルキル基を有する場合には、ベンゼン環上の 2-位、4-位、及び 6-位に置換していることが好ましい。

【0008】ベンゼン環上の 2-位、6-位に置換するアルキル基としては、錯体の安定性などの観点から、イソプロピル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基などの立体的に嵩高い C₁-C₄ アルキル基を用いることが好適である。例えば、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシドアニオン、2,6-ジイソプロピルフェノキシドアニオン、2,6-ジネオペンチルフェノキシドアニオン、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシドアニオン、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシドアニオン、又は 2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシドアニオンなどを用いることができる。これらのうち、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシドアニオンを特に好適に用いることができる。

【0009】また、これらの 2,6-ジアルキル置換フェノキシドアニオンのベンゼン環がさらに 1 個又は 2 個以上、好ましくは 1 個のアルキル基を有する場合、そのようなアルキル基としては C₁-C₄ アルキル基が好適であり、該アルキル基の置換位置としては 4-位が好適である。例えば、2,6-ジアルキル置換フェノキシドアニオンのベンゼン環の 4-位にメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基などの C₁-C₄ アルキル基が導入されたフェノキシドアニオンを配位子として有する錯体は、溶解性などの観点から好ましい。より具体的には、配位子として 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシドアニオン又は 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシドアニオンを有する錯体は本発明の方法に特に好適に使用できる。

【0010】本発明の錯体は、公知の二価サマリウム錯体 (Cp')₂Sm(THF)₂（式中、Cp' 及び THF は上記のとおりである）を当量のヒドロキシアリール化合物 (ArOH) と反応させることにより収率よく製造することができる。原料として用いる (Cp')₂Sm(THF)₂ は、例えば、公知の方法（例えば、Evans, W.J., et al., J. Am. Chem. Soc., 107, 941, 1985 などに記載の方法）に従って容易に入手することができる。m[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂（SiMe₃:トリメチルシリル基）に二当量のヒドロキシアリール化合物を反応させることにより容易に製造することができる。ヒドロキシアリール化合物としては、所望のアリールオキシド配位子に対応する化合物を用いればよく、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシドアニオンを配位子として導入する場合には、ヒド

ロキシアリール化合物として 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを用いればよい。

【0011】本発明の錯体は各種の有機反応の触媒、例えば、エチレンとスチレンの共重合のための触媒として用いることができるほか、アリールオキシド配位子を有する他の有用な二価サマリウム錯体の製造用原料として用いることもできる。例えば、本発明の錯体を Cp'K（ペンタメチルシクロペンタジエニドカリウム）と反応させることにより [(Cp')₂Sm(OAr)(Cp')K(THF)]₂ で表されるサマリウム錯体を製造することができ、HMPA（ヘキサメチルホスホルアミド）と反応させることにより Cp'Sm(OAr)(HMPA)₂ で表されるサマリウム錯体を製造することができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されることはない。

例 1: [(Cp')₂Sm(OAr)]₂ (Ar=2,6-di-tert-Bu-C₆H₃) (1a) の製造

(Cp')₂Sm(THF)₂ (1.13 g, 2 mmol) の紫色トルエン溶液 (5 ml) に ArOH (0.41 g, 2 mmol) のトルエン溶液 (5 ml) を加えた。得られた緑色混合液を室温で 3 時間攪拌した。溶媒を留去して緑色の結晶生成物を得、トルエンで洗浄して 1a (1.88 g, 1.92 mmol, 収率 96%) を得た。(Cp')₂Sm(THF)₂ 及び 1 当量の (ArO)₂Sm(THF)₂ をトルエン中で混合することにより、同様に 1a が 97% の単離収率で得られた。m.p. 262.5-263.0°C

¹H NMR (C₆D₆, 22°C) δ 33.69 (s, 36 H, tBu), -0.01 (br s, 2 H, para-C₆H₃), -0.17 (brs, 4H, meta-C₆H₃), -5.31 (s, 30H, C₅Me₃)

Anal. Calcd for C₄₈H₅₄O₂Sm₂: C, 58.72%; H, 7.39%, Found: C, 58.40%; H, 7.32%

【0013】例 2: [(Cp')₂Sm(OAr)]₂ (Ar=4-Me-2,6-di-tert-Bu-C₆H₃) (1b) の製造

例 1 と同様にして錯体 (1b) を 95% の収率で得た。m.p. 281-282°C

¹H NMR (C₆D₆, 22°C) δ 34.30 (s, 36H, tBu), -0.70 (s, 4 H, C₆H₃), -4.28 (s, 6H, Me), -5.13 (s, 30H, C₅Me₃)

Anal. Calcd for C₅₀H₅₆O₂Sm₂: C, 59.46%; H, 7.59%, Found: C, 59.88%; H, 7.63%

【0014】例 3: [(Cp')₂Sm(OAr)]₂ (Ar=2,4,6-tri-tert-Bu-C₆H₂) (1c) の製造

例 1 と同様にして錯体 (1c) を 96% の収率で得た。U-型チューブに充填した (Cp')₂Sm(THF)₂ のトルエン溶液中に ArOH のトルエン溶液をゆつくりと拡散させることにより、X 線回折に好適な暗緑色の結晶が得られた。m.p. 272.0-272.5°C

¹H NMR (C₆D₆, 22°C) δ 34.40 (s, 36H, ortho-tBu), -0.27 (s, 4H, C₆H₂), -3.88 (s, 18H, para-tBu), -5.

10 (s, 30H, C₆Me₆)

Anal. Calcd for C₃₂H₄₄O₇Sm: C, 61.48%; H, 8.11%.
Found: C, 61.33%; H, 8.20%

結晶データ

a=b=32.435 (3); c=13.193 (2) Å

α = β = 90° ; γ = 120°

f_w=1094.12, 三方晶系; 空間群: R-3 (No. 148), V = 12
019 (3) Å³, Z=9, D_{calcd}=1.36 g cm⁻³

【0015】例4: Cp⁺Sm(OAr)(HMPA)₂ (Ar=2,6-di-tert-Bu-C₆H₃) (2a)の製造

例1で得た錯体(1a, 98 mg, 0.1 mmol)のTHF溶液(5 ml)にHMPA(70 μl, 0.4 mmol)を加えると暗褐色の溶液が得られた。この溶液を室温で1時間攪拌した後、溶媒の一部を減圧留去して溶液を濃縮し、エーテルを積層して褐色結晶を析出させた(160 mg, 0.188 mmol, 収率94%)。m.p. 260-262℃。トルエン中で(Cp⁺)₂Sm(THF)₂とArOHとを反応させ、その反応液中に2当量のHMPAを加えることによっても同様に錯体(2a)が得られた。

¹H NMR (C₆D₆, 22℃) δ 5.12 (s, 15H, C₆Me₆), 4.15 (brs, 36H, NMe), 3.07 (t, J=7.7 Hz, 1H, para-C₆H₃), 2.81 (s, 18H, tBu), 2.51 (d, J=7.7 Hz, 2H, meta-C₆H₃),

Anal. Calcd for C₃₂H₄₄N₂O₇P₂Sm: C, 50.91%; H, 8.54%; N, 9.89%. Found: C, 50.80%; H, 8.41%; N, 10.01%

【0016】例5: Cp⁺Sm(OAr)(HMPA)₂ (Ar=4-Me-2,6-di-tert-Bu-C₆H₃) (2b)の製造

例2で得た錯体(1b)を4当量のHMPAと反応させることにより、例4と同様にして錯体(2b)が92%の収率で得られた。また、トルエン中で(Cp⁺)₂Sm(THF)₂とArOHとを反応させ、その反応液中に2当量のHMPAを加えることによっても同様に錯体(2b)が得られた。

¹H NMR (C₆D₆, 22℃) δ 5.26 (s, 15H, C₆Me₆), 4.20 (brs, 36H, NMe), 2.76 (s, 18H, tBu), 2.24 (s, 2H, C₆H₃), 0.42 (s, 3H, Me).

【0017】例6: Cp⁺Sm(OAr)(HMPA)₂ (Ar=2,4,6-tri-tert-Bu-C₆H₃) (2c)の製造

例3で得た錯体(1c)を4当量のHMPAと反応させることにより、例4と同様にして錯体(2c)が90%の収率で得られた。m.p. 225-227℃。また、トルエン中で(Cp⁺)₂Sm(THF)₂とArOHとを反応させ、その反応液中に2当量のHMPAを加えることによっても同様に錯体(2c)が得られた。

¹H NMR (C₆D₆, 22℃) δ 5.24 (s, 15H, C₆Me₆), 4.29 (brs, 36H, NMe), 2.73 (s, 18H, ortho-tBu), 2.38 (s, 2H, C₆H₃), -0.44 (s, 9H, para-tBu)

Anal. Calcd for C₃₂H₄₄N₂O₇P₂Sm: C, 53.06%; H, 8.91%; N, 9.28%. Found: C, 53.36%; H, 8.84%; N, 9.31%

【0018】例7: [Cp⁺Sm(OAr)Cp⁺K(THF)₂]₂ (Ar=2,6-di-tert-Bu-C₆H₃) (4a)の製造

例1で得た錯体(1a, 982 mg, 1 mmol)の褐色THF溶液(10 ml)をCp⁺K(348 mg, 2 mmol)のTHF懸濁液(2 ml)に加えると直ちに緑色の溶液が得られた。この溶液を室温で5時間攪拌すると暗緑色の溶液となった。この溶液を濾過して濾液を減圧濃縮し、トルエンを加えて錯体(4a)を結晶として得た(1376 mg, 1.70 mmol, 収率85%)。m.p. 263-264℃

Anal. Calcd for C₃₂H₄₄O₇KSm: C, 62.32%; H, 8.34%. Found: C, 62.39%; H, 8.41%

【0019】例8: [Cp⁺Sm(OAr)Cp⁺K(THF)₂]₂ (Ar=4-Me-2,6-di-tert-Bu-C₆H₃) (4b)及び[Cp⁺Sm(OAr)Cp⁺K(THF)₂]₂ (Ar=2,4,6-tri-tert-Bu-C₆H₃) (4c)の製造

例7と同様にして例2で得た錯体(1b)及び例3で得た錯体(1c)から、それぞれ錯体(4b)及び錯体(4c)を82%及び80%の収率で得た。錯体(4b) m.p. 178-180℃(分解後に赤色固体となり300℃までその状態が維持された)

Anal. Calcd for C₃₂H₄₄O₇KSm: C, 62.72%; H, 8.45%. Found: C, 63.09%; H, 8.27%

錯体(4c) m.p. 273-274℃

Anal. Calcd for C₃₂H₄₄O₇KSm: C, 63.83%; H, 8.73%. Found: C, 63.69%; H, 8.67%

【0020】例9: スチレン及びエチレンの共重合

100 mlのフラスコ中に、例2で得た錯体(1b, 0.1 mmol)、トルエン(4 ml)、及びスチレン(6 ml)を加え、常圧でエチレンを加えて5分間攪拌した後、フラスコを密閉してさらに12時間攪拌を続けることにより、スチレン及びエチレンの共重合体が得られた(0.4 g)。PS/PE=5/1, Mw=24381, Mw/Mn=2.48。

【0021】

【発明の効果】本発明のサマリウム錯体はエチレン及びスチレンの共重合などの有機反応の触媒として利用することができるほか、他の有用な二価サマリウム錯体の製造用原料として用いることもできる。

BEST AVAILABLE COPY